

K-1994

jc997 U.S. PTO
09/837618
04/19/01



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 5月 2日

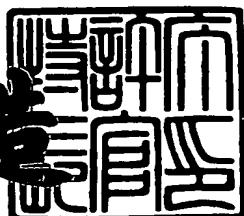
出願番号
Application Number: 特願2000-133668

出願人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

2000年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3102479

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-9192

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-5-5-409

【氏名】 西田 三博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-5-5-833

【氏名】 大野 信吾

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市上水本町3-16-15-102

【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市喜平町3-2-6-108

【氏名】 加藤 信子

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特2000-133668

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機フィルムの表面に、下層側からハードコート層と、高屈折率層と、耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層とを設けてなる反射防止フィルムであって、これらの層がいずれも合成樹脂系薄膜よりなることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 請求項1において、前記ハードコート層の厚みが2~20μmであり、高屈折率層の厚みが75~95nmであり、耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層の厚みが85~110nmであることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項3】 請求項1又は2において、該合成樹脂は紫外線又は電子線硬化型合成樹脂であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項4】 請求項3において、該合成樹脂は多官能アクリル樹脂であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項において、該ハードコート層が導電性を有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれか1項において、該高屈折率層が導電性を有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項7】 請求項5又は6において、合成樹脂が導電性金属酸化物を含有することにより前記層が導電性を有していることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項8】 請求項5において、該ハードコート層の可視光透過率が85%以上であり、表面抵抗値が $5 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項において、合成樹脂がアクリル樹脂であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項10】 請求項5において、高屈折率層の屈折率が1.70以上であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項11】 請求項5において、高屈折率層の屈折率が1.75以上であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項12】 請求項6において、高屈折率層の屈折率が1.64以上であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項13】 請求項6において、高屈折率層の屈折率が1.69以上であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項14】 請求項1ないし13のいずれか1項において、前記最表層の屈折率が1.45～1.51であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項15】 請求項1ないし14のいずれか1項において、前記最表層が低摩擦係数の微粒子を含むことを特徴とする反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は反射防止フィルムに係り、特に、反射防止特性と耐擦傷性、耐薬品性に優れ、且つ製造コストも安い反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

OA機器のPDP（プラズマディスプレイパネル）や液晶板、車輌ないし特殊建築物の窓枠には光の反射を防止して高い光透過性を確保するために反射防止フィルムが適用されている。

【0003】

従来、この種の用途に用いられる反射防止フィルムを作るにはスパッタや蒸着により無機薄膜をフィルム上に積層する方法と、塗液をフィルム上に塗工する方法（塗工型）がある。塗工型では最表層にはフッ素系あるいはシリコン樹脂系の有機薄膜が使われるものが多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

スパッタや蒸着を用いた無機薄膜であれば、多層に積層した反射防止膜とすることはできるが、このような無機系の反射防止膜は、成膜コストが高い。また、

その最表面も無機物質で構成されるため、反射防止性能には優れるものの、防汚性が劣るため、更に、別途、特別な防汚処理が必要となるという欠点がある。

【0005】

一方、低成本のものとして塗工型のものがあるが、フッ素系の有機薄膜は多層化が困難であるため、従来においては、単層で反射防止膜とされているが単層では十分な反射防止性能を得ることができず、また多層化しても耐擦傷性、耐擦れ性に劣るため表面を強くこすると反射防止性能が失われてしまうという欠点がある。また、シリコン系の薄膜は耐アルカリ性が弱いという欠点がある。

【0006】

そこで、最表層に耐擦傷性、耐擦れ性、耐薬品性に優れた低成本の汎用樹脂を使用することが考えられる。但し、最表層に上記のような汎用樹脂を用いると屈折率が十分に低くないので最小反射率が高くなるため高屈折率層の屈折率を従来より上げて反射防止性能を維持する必要が出てくる。

【0007】

更に従来の膜では反射防止性能と帯電防止性能との両立が難しい。

【0008】

本発明は、上記従来の問題点を解決し、反射防止特性と耐擦傷性、耐薬品性に優れ、防汚性にも優れ、且つ安価な反射防止フィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の反射防止フィルムは、有機フィルムの表面に、下層側からハードコート層と、高屈折率層と、耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層とを設けてなる反射防止フィルムであって、これらの層がいずれも合成樹脂系薄膜よりもなることを特徴とするものである。

【0010】

この合成樹脂系の薄膜よりなる層は、無機薄膜に比べて著しく安価であり、成膜も容易である。この合成樹脂系の薄膜よりなる耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層は、無機薄膜に比べて屈折率がやや高目となる傾向があるが、そ

の分だけ高屈折率層の屈折率を高くすることにより、十分な反射防止特性を得ることができる。

【0011】

この合成樹脂としては、紫外線又は電子線硬化型合成樹脂が好適であり、中でも多官能アクリル樹脂が好適である。合成樹脂に高屈折率を付与するには、高屈折率の微粒子を多く配合すればよい。

【0012】

本発明では、ハードコート層又は高屈折率層に導電性を付与することにより、反射防止フィルムに帯電防止機能を付与することができる。この導電性を付与するためには、導電性の微粒子を合成樹脂に配合するのが好ましい。

【0013】

各層を形成するには、未硬化の合成樹脂（必要に応じ、高屈折率微粒子、導電性微粒子を含む）を有機フィルム上に塗工し、次いで加熱又は電子線照射等により硬化させるようにすればよい。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の反射防止フィルムの実施の形態を詳細に説明する。

【0015】

図1は本発明の反射防止フィルムの実施の形態を示す模式的な断面図である。

【0016】

図示の如く、本発明の反射防止フィルムは、有機フィルム4上に、ハードコート層3と、高屈折率層2と、耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層1とを積層したものであり、好ましくはハードコート層3又は高屈折率層2に導電性金属酸化物微粒子を配合することにより反射防止フィルムに帯電防止機能を付与する。

【0017】

本発明において、有機フィルム4としては、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタアクリレ

ート（PMMA）、アクリル、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン、セルローストリアセテート（TAC）、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、セロファン等、好ましくはPET、PC、PMMAの透明フィルムが挙げられる。

【0018】

有機フィルム4の厚さは得られる反射防止フィルムの用途による要求特性（例えば、強度、薄膜性）等によって適宜決定されるが、通常の場合、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ mm}$ の範囲とされる。

【0019】

各層1、2、3はいずれも合成樹脂系のものであり、この合成樹脂としては紫外線硬化型又は電子線硬化型の合成樹脂特に多官能アクリル樹脂が好適である。

【0020】

高屈折率層2及びハードコート層3のいずれか一方に、ITO、ATO、 Sb_2O_3 、 SbO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性金属酸化物微粒子を配合することが好ましく、特にハードコート層3の表面抵抗を $5\times 10^{10}\text{ }\Omega/\square$ 以下とすることにより反射防止フィルムに帯電防止機能を持たせることが好ましい。

【0021】

高屈折率層2は、ITO（スズインジウム酸化物）又は ZnO 、Alをドープした ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO 等の高屈折率の金属酸化物微粒子を配合することにより屈折率を1.64以上としたものが好適である。

【0022】

なお、高屈折率層2が導電層である場合、この高屈折率層2の屈折率を1.64以上とすることにより反射防止フィルムの表面反射率の最小反射率を1.5%以内にすることができる、1.69以上とすることにより反射防止フィルムの表面反射率の最小反射率を1.0%以内にできる。

【0023】

ハードコート層3が導電層である場合、該高屈折率層2の屈折率を1.70以

上とすることにより反射防止フィルムの表面反射率の最小反射率を1.5%以内にすることができる、1.75以上とすることにより反射防止フィルムの表面反射率の最小反射率を1.0%以内にすることができる。

【0024】

ハードコート層3は、可視光透過率が85%以上であることが好ましい。高屈折率層2及び耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層1の可視光透過率も、いずれも85%以上であることが好ましい。

【0025】

耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層1には、屈折率低下、耐傷性向上、すべり性向上のためにシリカ、フッ素樹脂等の微粒子を10~40重量%程度配合することが好ましい。なお、この最表層のバインダー（合成樹脂）として前記の通りアクリルを用いたときには、コストダウン、膜強度増大、耐薬品性向上、耐湿熱性向上を図ることができる。

【0026】

この最表層の屈折率は、1.45~1.51が好ましい。この最表層1の屈折率が1.51超であると、反射防止フィルムの反射防止特性が悪くなる。

【0027】

ハードコート層3の厚みは2~20μmが好ましく、高屈折率層2の厚みは75~90nmが好ましく、最表層1の厚みは85~110nmであることが好ましい。

【0028】

各層1~3を形成するには、前記の通り、未硬化の合成樹脂（必要に応じ上記の微粒子を配合したもの）を塗工し、次いで紫外線又は電子線を照射するのが好ましい。この場合、各層1~3を1層ずつ塗工し硬化させて、3層を塗工した後、まとめて硬化させてもよい。

【0029】

塗工の具体的な方法としては、アクリルモノマーをトルエン等の溶媒で溶液化した塗布液をグラビアコータによりコーティングし、その後乾燥し、次いで紫外線又は電子線照射によりキュアする方法が例示される。このウェットコーティング

グ法であれば、高速で均一に且つ安価に成膜できるという利点がある。このコーティング後に例えば紫外線又は電子線を照射してキュアすることにより密着性の向上、膜の硬度の上昇という効果が奏される。

【0030】

このような本発明の反射防止フィルムは、OA機器のPDPや液晶板の前面フィルタ、或いは、車輌や特殊建築物の窓材に適用することで、良好な光透過性と防汚性を確保することができる。

【0031】

【実施例】

実施例1 [ハードコート層が導電層]

厚さ100μmのポリエスチルフィルムの上に上記のウェットコーティング法によりハードコート層3用のアクリル樹脂塗膜を形成し、乾燥し、その上に同様に高屈折率層2用の塗膜を形成し乾燥し、さらに、最表層1用の塗膜を形成し、乾燥した。

【0032】

次いで、紫外線を照射してキュアさせ、ハードコート層膜厚5μm、高屈折率層膜厚85nm、最表層膜厚95nmよりなる反射防止層を形成した。なお、各層1～3の膜組成は次の通りである。

【0033】

ハードコート層組成

| | |
|---|-------|
| 多官能アクリル樹脂 | 20重量部 |
| Sb ₂ O ₃ (平均粒径10nm) | 80重量部 |

高屈折率層組成

| | |
|-----------------------------|-------|
| 多官能アクリル樹脂 | 30重量部 |
| ZrO ₂ (平均粒径30nm) | 70重量部 |

最表層組成

| | |
|-----------|-------|
| 多官能アクリル樹脂 | 70重量部 |
| シリカ | 30重量部 |

この反射防止フィルムの最小反射率を測定したところ1.5%であった。また

、表面（最表層1）の鉛筆硬度（JIS K5400）は2Hであった。

【0034】

なお、この実施例では、上記の通り、ハードコート層3に導電性微粒子を配合している。ハードコート層の表面抵抗値は $5 \times 10^9 \Omega/\square$ 、屈折率は1.65であった。高屈折率層2の屈折率は1.75、最表層1の屈折率は1.50であった。

【0035】

耐擦傷性及び耐薬品性を次のようにして測定し、結果を表1に示した。

【0036】

耐擦傷性はHEIDON試験器を用いて行った。0.49N/cm²の荷重でガーゼで加重した後30往復させた。○はキズが無いことを示し、×はキズ多数を示す。

【0037】

耐薬品性は、3%NaOH水溶液を染み込ませたガーゼを試料の上におき、所定時間（30分）放置した後、ガーゼをとって拭き取り、目視判定した。○は反射光の色が変わらないことを示し、×は反射光の色が変わることを示す。

【0038】

実施例2～5 [ハードコート層が導電層]

膜組成を調整することにより各層を表1に示す屈折率とした他は実施例1と同様にして反射防止フィルムを製造した。各反射防止フィルムの最小反射率を表1に示す。

【0039】

実施例6 [高屈折率層が導電層]

厚さ100μmのポリエステルフィルムの上に上記のウェットコーティング法によりハードコート層3用のアクリル樹脂塗膜を形成し、乾燥し、その上に同様に高屈折率層2用の塗膜を形成し乾燥し、さらに、最表層1用の塗膜を形成し、乾燥した。

【0040】

次いで、紫外線を照射してキュアさせ、ハードコート層膜厚5μm、高屈折率

層膜厚86nm、最表層膜厚95nmよりなる反射防止層を形成した。なお、各層1～3の膜組成は次の通りである。

【0041】

ハードコート層組成

| | |
|-----------|-------|
| 多官能アクリル樹脂 | 70重量部 |
| シリカ | 30重量部 |

高屈折率層組成

| | |
|----------------|-------|
| 多官能アクリル樹脂 | 15重量部 |
| ITO (平均粒径10nm) | 85重量部 |

最表層組成

| | |
|-----------|-------|
| 多官能アクリル樹脂 | 70重量部 |
| シリカ | 30重量部 |

この反射防止フィルムの最小反射率を測定したところ1.5%であった。また、表面(最表層1)の鉛筆硬度(JIS K5400)は2Hであった。

【0042】

なお、この実施例では高屈折率層2に導電性微粒子を配合している。ハードコート層の表面抵抗値は $5.0 \times 10^9 \Omega/\square$ 、屈折率は1.50であった。高屈折率層2の屈折率は1.65、最表層1の屈折率は1.50であった。

【0043】

実施例7、8 [高屈折率層が導電層]

膜組成を調整することにより各層を表1に示す屈折率とした他は実施例3と同様にして反射防止フィルムを製造した。各反射防止フィルムの最小反射率を表1に示す。

【0044】

比較例1、2 [高屈折率層が導電層]

比較例1は高屈折率層を多官能アクリレート25重量部、ITO75重量部(平均粒径10nm)、最表層をシリコン樹脂(触媒化成(株)社製「ELCOM-P」)を用いること以外は実施例6と同様にして作成した。

【0045】

比較例2は高屈折率層を多官能アクリレート35重量部、ITO65重量部（平均粒径10nm）、最表層をフッ素樹脂（JSR（株）社製「JN7215」）を用いること以外は実施例6と同様にして作成した。

【0046】

【表1】

| No. | 実施例1 | | 実施例2 | | 実施例3 | | 実施例4 | | 実施例5 | | 実施例6 | | 実施例7 | | 実施例8 | | 実施例9 | | 比較例1 | | 比較例2 | |
|-----------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|
| | 屈折率 | 厚さ (nm) | 屈折率 | 厚さ (nm) | 屈折率 | 厚さ (nm) | 屈折率 | 厚さ (nm) | 屈折率 | 厚さ (μm) |
| 最表層 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 5 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.48 | 1.48 | 1.41 | |
| 高屈折率層 | 屈折率 | 1.70 | 1.75 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 1.67 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 98 | |
| ハドコト層 | 屈折率 | 1.65 | 1.65 | 1.65 | 1.63 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| 最小反射率 (%) | 0.7 | 0.7 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | |
| 耐擦傷性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × | |
| 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | |

【0047】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の反射防止フィルムによれば、反射防止特性と耐擦傷性、耐薬品性に優れ、防汚性にも優れ、且つ安価な反射防止フィルムが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

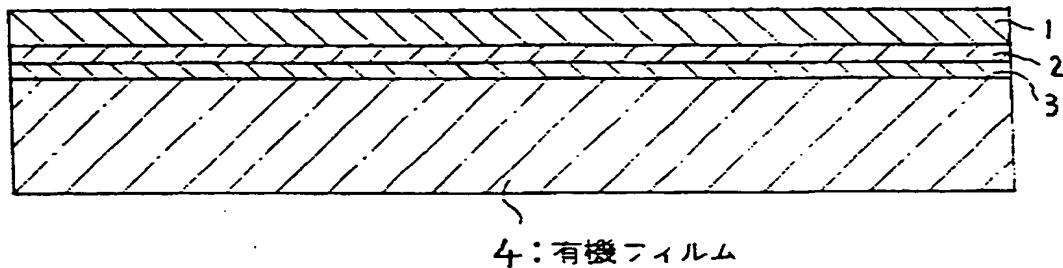
図1は本発明の反射防止フィルムの実施の形態を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

- 1 耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層
- 2 高屈折率層
- 3 ハードコート層
- 4 有機フィルム

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反射防止特性と耐擦傷性、耐薬品性に優れ、防汚性にも優れ、且つ安価な反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】 反射防止フィルムは、有機フィルム4の表面に、ハードコート層3、高屈折率層2及び耐擦傷性や耐薬品性に優れた有機樹脂の最表層1を積層したものである。各層1～3はアクリル等の合成樹脂系のものであり、高屈折率層2には高屈折率の金属酸化物微粒子を配合することにより高屈折率を付与している。高屈折率層2及びハードコート層3の一方に導電性微粒子を配合して反射防止フィルムに帯電防止機能を付与する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2000-133668
受付番号 50000559623
書類名 特許願
担当官 第七担当上席 0096
作成日 平成12年 5月 8日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成12年 5月 2日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン